Über die Einwirkung einiger Säureanhydride auf basische Oxyde bei erhöhter Temperatur

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen

---

Vorgelegt von

Harry Kalsing

aus Riga

Göttingen 1925

1925 :: Verlag von Leopold Voss :: Leipzig

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 1925

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 803

1. Reaktionen des Vanadinsäureanhydrides mit Basenanhydriden.

V_2O_5.

Das bei den folgenden Versuchen angewandte Vanadinsäureanhydrid war nach dem üblichen Verfahren aus technischer Vanadinsäure dargestellt. Lösen in Natronlauge, Ausfällen des Ammoniummetavanadats mit Ammoniumchlorid und Verglühen des Ammoniummetavanadats. Das so dargestellte Vanadinsäureanhydrid enthielt 99,6 % V_2O_5 und 0,35 % niedere Oxyde des Vanadiums.

Die Erhitzungskurve und Abkühlungskurve des Vanadinsäureanhydrids zeigen nur bei 656° einen Haltepunkt, bei dem das Säureanhydrid schmilzt.

1. V_2O_5 + CaO.

Die Reaktion zwischen 1 Mol CaO und 1 Mol V_2O_5 setzt bei 400° ein. Von dieser Temperatur an verläuft die Erhitzungskurve steiler als die Ofenkurve. (Fig. 1—8.) Wenn die Reaktion bei 400° unterbrochen wurde, so waren 20 % Kalk umgesetzt. Bei 610° schien die Umsetzung nahezu vollständig zu sein. Eine Analyse des Reaktionsproduktes konnte nicht ausgeführt werden, weil die Löslichkeit der Calciumvanadinats die Bestimmung des nicht umgesetzten Kalkes behinderte.

Wurde ein anderes Mengenverhältnis, 3 Mol CaO und 1 Mol V_2O_5 genommen, so begann die Reaktion schon bei 375°. Bei 375° wurde die Reaktion so stürmisch, daß sich das Reaktionsprodukt schnell auf 930° erhitzte. (Fig. 1—8.) Hierbei wurde dasselbe flüssig, doch trat auf der Abkühlungskurve kein deutlicher Haltepunkt auf. Im Reaktionsprodukt fanden sich bei mikroskopischer Untersuchung gelbe, orange und weiße Körner. Da der wäßrige Extrakt nicht alkalisch reagierte, war kein freier Kalk vorhanden. Mit verdünnter Sodalösung konnte keine Vanadinsäure extrahiert werden.

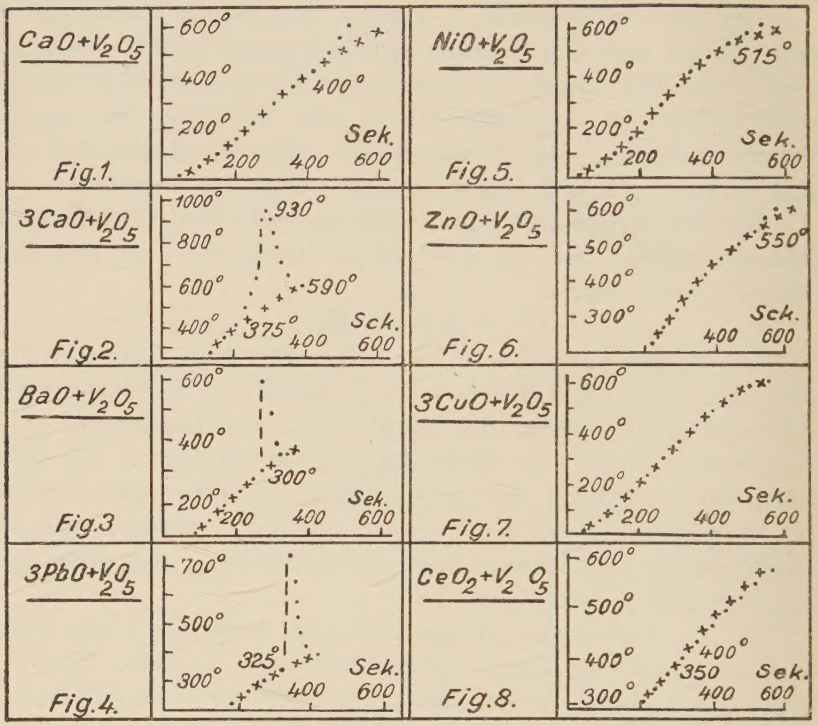
2. V_2O_5 und wasserhaltiges BaO.

1 Mol BaO und 1 Mol V_2O_5 treten bei 300° in Reaktion. Hierbei steigt die Temperatur schnell auf 600° und die Reaktionsmasse verflüssigt sich. (Fig. 1—8.) Die Dampfentwicklung zeigte, daß die Reaktion durch eine andere, zwischen $Ba(OH)_2$ und V_2O_5, eingeleitet worden war. Bei 500° war alles flüssig. Eine Abkühlungskurve

konnte nicht aufgenommen werden, da die Schmelze das Thermoelementschutzrohr sehr stark angriff.

3. $V_2O_5 + PbO$.

Die Reaktion zwischen 1 Mol Vanadinsäureanhydrid und 3 Mol Bleioxyd beginnt bei 325° unter starker Wärmeentwicklung, wobei



die Temperatur bei abgestelltem Heizstrom auf 720° ansteigt und das Reaktionsgemisch zum Teil schmilzt. (Fig. 1—8.) Im Reaktionsprodukt konnte mit Alkohol und Essigsäure das nicht umgesetzte Bleioxyd extrahiert werden. Es ergab sich, daß 78,6 % des PbO an Vanadinsäure gebunden war.

4. $V_2O_5 + NiO$.

Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol NiO und 1 Mol V_2O_5 beginnt die Abweichung der Erhitzungskurve von der Ofenkurve bei 515°. Bei 605° wurde das Erhitzen unterbrochen. Das Reaktionsprodukt war stark zusammengebacken und die Färbung, die ursprünglich olivgrün war, hatte sich in gelb verwandelt. In

der gelben, stark zusammengebackenen Masse befanden sich noch vereinzelte Körner des grauschwarzen Nickeloxyds, dessen Menge zu ungefähr 5 % der ursprünglichen Menge geschätzt wurde.

5. $V_2O_5 + ZnO$.

Die Reaktion beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol ZnO und 1 Mol V_2O_5 beginnt bei 550°. Nach dem Unterbrechen des Erhitzens bei 600° war das Reaktionsprodukt stark zusammengebacken und nur wenig heller gefärbt als das ursprüngliche Gemisch.

6. $V_2O_5 + CuO$.

Die erste Erhitzungskurve des Gemisches von 3 Mol CuO und 1 Mol V_2O_5 fällt mit der zweiten bis 600° zusammen. Die Wärmeentwicklung bei der Reaktion ist hier nicht merklich, doch verändert sich die olivgrüne Farbe des ursprünglichen Gemenges durch das Erhitzen in braun. Das Reaktionsprodukt ist stark zusammengebacken.

Beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit verdünnter Sodalösung konnten 49 % V_2O_5 extrahiert werden. Nach Zersetzung des Kupfervanadats mit konzentrierter kochender Salzlösung und Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Essigsäure blieben 50 % der ursprünglichen CuO zurück.

7. $V_2O_5 + CeO_2$.

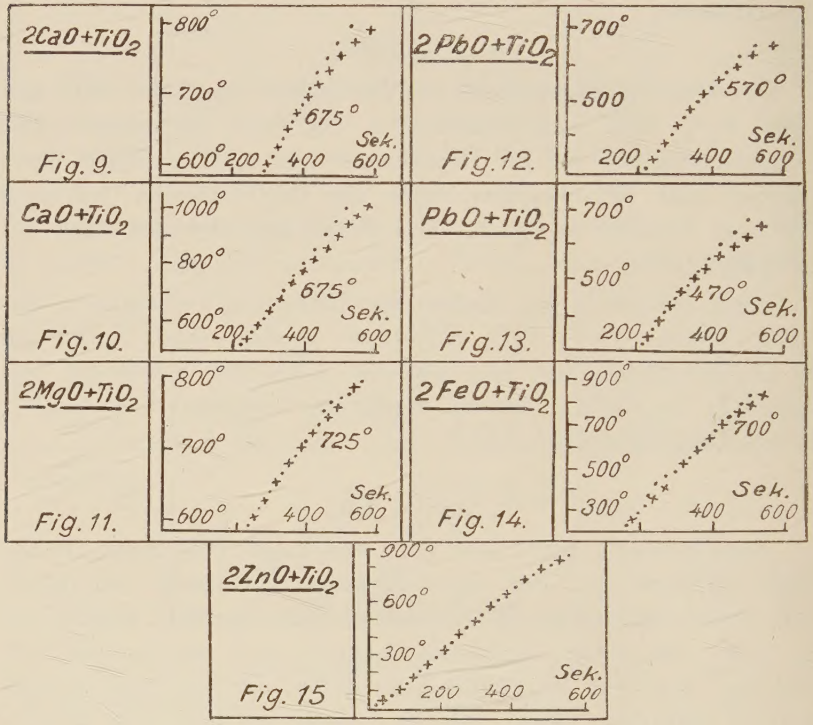
Beim Erhitzen von 1 Mol V_2O_5 und 2 Mol CeO_2 setzt die Reaktion bei 350° ein. Bei dieser Reaktion entwickelt sich Sauerstoff. Das ursprünglich gelbe Gemenge wird bei 350° dunkler als das V_2O_5. Bei dieser Temperatur beginnt auch die Sauerstoffentwicklung. Aus dem Volum des Sauerstoffes, der sich beim Erhitzen bis 600° entwickelt, ergibt sich ein Umsatz des CeO_2 von 58,8 %. Extrahiert man das bis 600° erhitzte Reaktionsgemisch mit verdünnter Sodalösung, so kann man das nicht umgesetzte V_2O_5 bestimmen. Es wurden 54,5 % V_2O_5 extrahiert, während nur 41 % extrahiert werden sollten, weil die Sodalösung auch das Vanadinat angreift. Es hatte sich $CeVO_4$ gebildet.

Die erste Erhitzungskurve liegt hier ausnahmsweise unterhalb der zweiten; bei dieser Reaktion entwickelt sich gasförmiger Sauerstoff und seine Entwicklungswärme übertrifft die Bildungswärme des Cervanadinats.

2. Reaktionen des Titansäureanhydrids mit Basenanhydriden.

TiO_2.

Die Erhitzungskurve des TiO_2 verläuft gleichmäßig. Von 815° an wird es grau. Diese Verfärbung ist bei erhöhter Temperatur natürlich nicht zu erkennen, tritt aber sehr deutlich nach Abkühlung des TiO_2 auf. Ruff[1]) bemerkte das Grauwerden bei 1000° und zeigte, daß dieselbe eine Folge von Sauerstoffabspaltung ist. Bei 1400° entsprach die Zusammensetzung des erhitzten TiO_2 der Formel Ti_7O_{12}.



1. TiO_2 + CaO.

Erhitzt man ein Gemisch von 2 Mol CaO und 1 Mol TiO_2 bis 800°, so tritt bei etwa 675° eine Reaktion mit geringer Wärmeentwicklung ein. (Fig. 9—15.) Die Analyse ergab, daß 27,4 % Kalk an TiO_2 gebunden waren.

Beim Erhitzen von 1 Mol CaO und 1 Mol TiO_2 tritt ebenfalls bei 675° Reaktion ein. Nach der Erhitzung bis 800° war das

[1]) *Z. anorg. Chem.* **82** (1913), 394.

Gemisch nur wenig zusammengebacken. Es hatten sich 27,0 % Kalk an TiO_2 gebunden. Wurde aber bis 1000° erhitzt, so stieg diese Menge in dem stark zusammengebackenen Pulvergemisch auf 54,6 %.

2. $TiO_2 + MgO$.

Beim Erhitzen von 2 Mol MgO und 1 Mol TiO_2 zeigt sich auf der Erhitzungskurve bei 725° eine kleine Wärmeentwicklung. Durch Auslaugen der sehr wenig zusammengebackenen Erhitzungsproduktes mit essigsaurer Ammonacetatlösung wurde der an TiO_2 gebundene Teil der MgO zu 13,8 % bestimmt.

3. $TiO_2 + PbO$.

Wurde ein Gemenge von 1 Mol TiO_2 und 2 Mol PbO erhitzt, so setzte die Reaktion bei 570° unter geringer Wärmeentwicklung ein. Durch Extraktion des nicht umgesetzten PbO aus dem auf 650° erhitzten Gemenge mit alkoholischer Essigsäure konnte bestimmt werden, daß 37,6 % PbO an der TiO_2 getreten waren.

Wenn ein Gemisch von 1 Mol TiO_2 und 1 Mol PbO erhitzt wird, so setzt die Reaktion schon bei 470° ein also um 100° tiefer als beim ersten Gemisch. Auch der Umsatz wächst von 37,6 auf 59,5 % PbO.

Durch einen Überschuß der einen Komponente wird die Temperatur des Beginns der Reaktion erhöht und der Umsatz erniedrigt.

4. $TiO_2 + Fe_2O_3$.

Die erste und die zweite Erhitzungskurve von 2 Mol Fe_2O_3 und 3 Mol TiO_2 decken sich. Auch hatte sich die Farbe des Gemisches nach dem Erhitzen nicht verändert. Reduktion der Erhitzungsprodukte bei 400° mit Wasserstoff ergab nach dem Erhitzen dieselbe Menge Eisen wie vor der Erhitzung.

5. $TiO_2 + FeO$.

Oberhalb 700° verläuft beim Erhitzen von 1 Mol TiO_2 mit 2 Mol FeO die erste Erhitzungskurve steiler als die zweite. Auch zwischen 200 und 350° ist die Erhitzungskurve steiler als die zweite. Diese Beschleunigung erklärt sich durch Oxydationsvorgänge im Eisenoxydul, das ungefähr 20 % metallisches Eisen und Spuren von Eisenoxyd enthielt. Bis 800° waren 30,5 % FeO umgesetzt. Es wurde nur die untere Hälfte des Gemisches analysiert, weil die obere zum Teil oxydiert war.

6. $TiO_2 + ZnO$.

Beim Erhitzen von 2 Mol ZnO und 1 Mol TiO_2 verliefen beide Erhitzungskurven vollkommen gleichmäßig. Trotzdem waren bis 860° 49,6 % des ZnO an das TiO_2 gebunden.

7. $TiO_2 + CeO_2$.

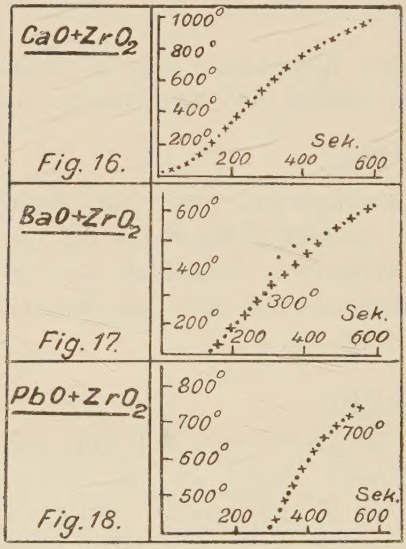
Erhitzt man 2 Mol CeO_2 und 3 Mol TiO_2, so verläuft von 700° an die erste Erhitzungskurve etwas flacher als die zweite. Bei dieser Temperatur beginnt eine schwache Sauerstoffentwicklung, die auch bei 1000° noch sehr gering war. Der Menge des entwickelten Sauerstoffs entsprach ein Umsatz von 4 %. Das hellgelbe Gemisch war durch das Erhitzen eigelb geworden und etwas zusammengesintert.

3. Reaktionen des Zirkonsäureanhydrides mit Basenanhydriden.

ZrO_2.

Die Erhitzungskurve des ZrO_2 verläuft ganz gleichmäßig.

Zu den Reaktionen zwischen ZrO_2 und Basenanhydriden wurde ein Präparat von Merck benutzt mit 98,91 % ZrO_2, 0,55 % SiO_2 und 0,73 % in Oxalsäure unlöslichem Rückstand.



Das Zirkonsäureanhydrid ist bis 1000° kaum reaktionsfähig. Bei der Einwirkung auf Basenanhydride bilden sich Metazirkonate.

1. $ZrO_2 + CaO$.

Auf der Erhitzungskurve des Gemenges von 1 Mol ZrO_2 und 1 Mol CaO tritt bis 1000° kein Effekt auf. (Fig. 16–18.) Es wurden aber 0,027 Mol CaO in Essigsäure unlöslich und 0,029 Mol ZrO_2 in verdünnter Schwefelsäure löslich. Balarew[1]) fand beim Erhitzen von ZrO_2 mit CaO bis 950° keine Einwirkung.

2. $ZrO_2 + BaO$.

Die Reaktion zwischen 1 Mol BaO, das 3 % Wasser enthielt, und 1 Mol ZrO_2, setzt bei 300° unter starker Wärmeentwick-

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **145** (1925), 117.

lung ein. Die Reaktion ging in der Schmelze von $Ba(OH)_2$, das im Baryumoxyd enthalten war, vor sich. Mit essigsaurer Ammonacetatlösung wurden 0,469 Mol BaO aus dem Erhitzungsprodukt extrahiert. Der Rückstand wurde mit konz. Schwefelsäure erwärmt; dabei löste sich der Rest des BaO und das an dieses gebundene ZrO_2. Es hinterblieb ein Rückstand von 0,439 Mol ZrO_2. Da geglühtes ZrO_2 auch in konz. Schwefelsäure etwas löslich ist — in der hier angewandten Menge lösten sich 0,03 Mol ZrO_2 —, so hat sich das Baryummetazirkonat gebildet.

3. $ZrO_2 + PbO$.

Die erste Erhitzungskurve eines Gemenges von 1 Mol ZrO_2 und 1 Mol PbO verläuft oberhalb 700° wenig steiler als die zweite. (Fig. 16–18.) Aus dem auf 750° erhitzten Gemisch wurden mit alkoholischer Essigsäure 0,98 1 Mol PbO extrahiert. Zur Bestimmung des in Reaktion getretenen ZrO_2 wurde im erhitzten Gemenge das gebildete Zirkonat durch kurzes Kochen mit Schwefelsäure (20 %) zersetzt. Dabei gingen 0,023 Mol ZrO_2 in Lösung. Es sind also 0,004 Mol ZrO_2 mehr in Lösung gegangen als der Formel $PbZrO_3$ entspricht. Beim Kochen von ZrO_2 mit demselben Volum verdünnter Schwefelsäure gingen 0,003 Mol ZrO_2 in Lösung.

4. $ZrO_2 + ZnO$.

Die Erhitzungskurve von 1 Mol ZrO_2 mit 1 Mol ZnO decken sich vollständig. Doch ergab die Analyse des etwas zusammengebackenen Erhitzungsproduktes, daß 0,036 Mol ZnO mit 0,036 Mol ZrO_2 reagiert hatten. Es hatten sich also auch hier Metazirkonat, $ZnZrO_3$, gebildet.

5. $ZrO_2 + CeO_2$.

Die erste und zweite Erhitzungskurve verlaufen beim Erhitzen von 3 Mol ZrO_2 mit 2 Mol CeO_2 gleichmäßig. Die Analyse zeigte, daß keine Reaktion eingetreten war.

4. Reaktionen des Kieselsäureanhydrides mit Basenanhydriden.

SiO_2.

Um die Reaktionsfähigkeit des SiO_2 mit der des TiO_2 und ZrO_2 vergleichen zu können, wurde auch das SiO_2 in fein verteiltem Zustand (durch Glühen von gefällter Kieselsäure) angewandt.

1. $SiO_2 + CaO$.

Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol SiO_2 mit 2 Mol CaO unterscheidet sich die erste Erhitzungskurve nicht von der zweiten.

In Übeinstimmung mit den Versuchen von HEDVALL[1]) erwies es sich, daß unter 1000° kaum eine Reaktion eintritt. In dem mit ammoniakalischer Essigsäure ausgelaugten, bis 820° erhitzten Reaktionsprodukt waren nur 0,88 % der angewandten Menge Kalk nachzuweisen. Aber nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure bildeten sich dicke Flocken von amorpher wasserhaltiger Kieselsäure. Nach Zusatz von 1 % Sodalösung lösten sich bei viertelstündigem Digerieren auf dem Wasserbad 41,7 % der ursprünglichen SiO_2-Menge. Es scheint sich also bei der Einwirkung von Kalk auf Kieselsäure ein durch Essigsäure spaltbares Silikat zu bilden.

2. $SiO_2 + MgO$.

Ein Gemisch von 1 Mol SiO_2 und 2 Mol MgO verhält sich ganz ähnlich. Auch hier verläuft bis 840° die erste Erhitzungskurve parallel der zweiten, wie schon HEDVALL[2]) gefunden hat. Aus dem kaum zusammengebackenen Erhitzungsprodukt konnten mit ammoniakalischer Essigsäure 93,6 % der angewandten Menge MgO extrahiert werden. Jedoch waren 56,7 % SiO_2 in 1 % Sodalösung löslich geworden.

3. $SiO_2 + PbO$.

Ein Gemisch von 1 Mol SiO_2 und 1 Mol PbO reagiert von 580° an. Von dieser Temperatur an verläuft die erste Erhitzungskurve steiler als die zweite. Das Erhitzungsprodukt war auch heller gelb gefärbt als das ursprüngliche Gemisch. Nach dem Erhitzen auf 650° konnten aus dem ziemlich zusammengesinterten Reaktionsprodukt 31,6 % der angewandten Menge Bleioxyd mit alkoholischer Essigsäure extrahiert werden. Nach dem Zersetzen des gebildeten Silikates mit verd. Salzsäure waren 76,7 % SiO_2 in Sodalösung löslich geworden. In Molen verhalten sich die in Reaktion getretenen Mengen PbO und SiO_2 wie 1,0 : 1,1. Es hat sich also vorwiegend Bleimetasilikat, $PbSiO_3$, gebildet.

4. $SiO_2 + ZnO$.

Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol SiO_2 und 2 Mol ZnO, so setzt bei 775° eine exotherme Reaktion ein, die auf der ersten Erhitzungskurve deutlich zu erkennen ist. Die Analyse des nur

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **98** (1916), 60 ff.

[2]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **98** (1916), 69.

wenig zusammengebackenen Erhitzungsproduktes ergab, daß 55,7 % ZnO mit 73,5 % SiO_2 in Reaktion getreten waren. Die umgesetzten Mengen ZnO und SiO_2 stehen im Molenverhältnis wie 3,1 : 2.

Reaktionen der Säureanhydride: SiO_2, TiO_2 und ZrO_2.

Die Reaktionsfähigkeit der genannten Säureanhydride nimmt mit wachsendem Atomgewicht stark ab, wie folgende Tabelle zeigt. Es sind die in Reaktion getretenen Mengen Säureanhydrid beim Erhitzen auf t^0 eingetragen.

Tabelle 1.

	SiO_2		TiO_2		ZrO_2	
	%	t^0	%	t^0	%	t^0
CaO	42	820	27	820	3,0	1000
PbO	77	650	60	650	2,3	750
ZnO	74	860	25	860	3,6	1000
CeO_2	38	800	etwa 4	1000	0,0	1000
MgO	57	840	7	840		

Die Schmelzpunkte der Anhydride sind:

SiO_2 : 1650—1710°, TiO_2 : 1560°, ZrO_2 : 2500°.

SiO_2 und TiO_2, deren Schmelzpunkte nicht sehr verschieden sind und ungefähr 1000° tiefer als der des ZrO_2 liegen, reagieren bedeutend stärker als ZrO_2.

In der Tabelle 2 sind die Temperaturen des Beginns merklicher Reaktion eingetragen.

Tabelle 2.

	SiO_2 (°)	TiO_2 (°)	ZrO_2 (°)
CaO	etwa 770	675	950
ZnO	775	etwa 700	980
MgO	etwa 750	725	
CeO_2	290	700	—
PbO	580	470	700
BaO	300	310	300

PbO reagiert wohl deshalb bei so tiefer Temperatur, weil sein Schmelzpunkt tiefer liegt. Das angewandte BaO enthielt ungefähr 2 % Wasser. Die Reaktion vollzog sich hier in der Schmelze des Hydrates.

Bei diesen Reaktionen in festem Zustand ist der Schmelzpunkt des Säureanhydrides maßgebend.

Bei der Reduktion dieser Anhydride durch Wasserstoff trifft das nicht zu, da es sich hier auch nicht um Durchdringung zweier Raumgitter handelt. Die Reduktion beginnt beim TiO_2 bei 400°, bei ZrO_2 bei 550°. Für das SiO_2 ist diese Temperatur nicht bekannt, doch gibt v. WARTENBERG[1]) an, daß bei 1330° SiO_2 durch Wasserstoff vollständig zu Si reduziert wird.

Die Reaktionen des SiO_2, TiO_2 und ZrO_2 mit Basenanhydriden verlaufen träge und mit kleiner Wärmetönung. Es treten auf den Erhitzungskurven nur schwache Beschleunigungen ein.

5. Reaktionen des Antimonigsäureanhydrides mit Basenanhydriden.

Sb_2O_3.

Das Sb_2O_3 zeigt auf der Erhitzungs- und Abkühlungskurve nur je einen Haltepunkt beim Schmelzpunkt (635°).

Zu den folgenden Reaktionen wurde ein Präparat von KAHLBAUM angewandt, das 99,98 % Sb_2O_3 enthielt. Das Sb_2O_3 wurde bei 500° getrocknet.

Die Erhitzungen wurden im trocknen Stickstoffstrom ausgeführt.

1. $Sb_2O_3 + CaO$.

Beim Erhitzen von 1 Mol CaO mit 1 Mol Sb_2O_3 verläuft von 490° an die erste Erhitzungskurve steiler als die zweite. Bei 570° setzt eine neue Beschleunigung ein. (Fig. 19—25.) Es folgen hier zwei Reaktionen aufeinander. Mit ammoniakalischer Essigsäure konnten 91,78 % Kalk, mit verdünnter Weinsteinlösung 86,20 % Sb_2O_3 extrahiert werden. Die in Reaktion getretene Menge CaO und Sb_2O_3 stehen im Molenverhältnis von 2,5 : 4,2. Es scheinen sich mindestens zwei Verbindungen zu bilden.

2. $Sb_2O_3 + MgO$.

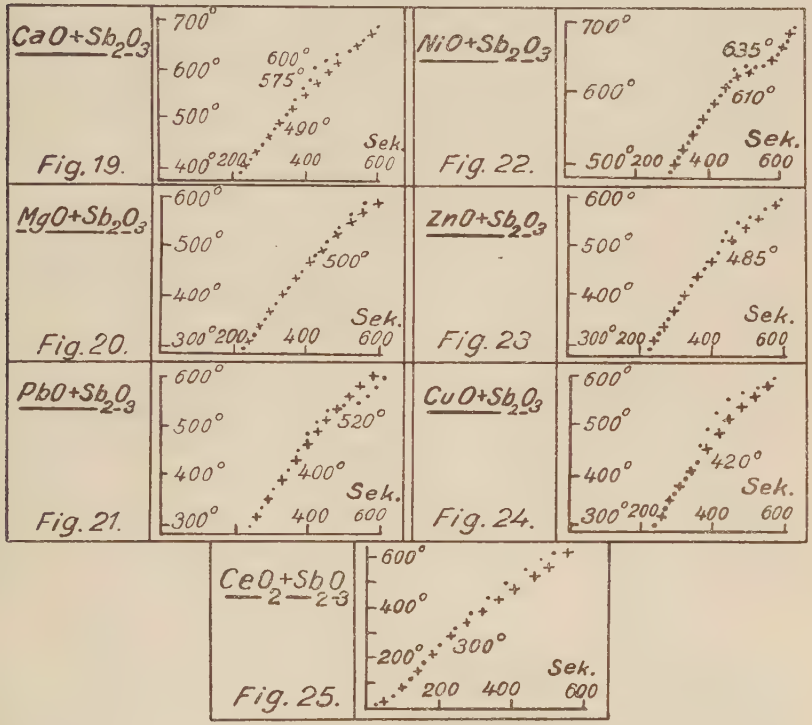
Die erste Erhitzungskurve eines Gemenges von 1 Mol MgO und 1 Mol Sb_2O_3 verläuft von etwa 500° an wenig steiler als die zweite. (Fig. 19–25.) Es setzt hier die Bildung von Magnesiummetaantimonit, $Mg(SbO_2)_2$, ein, das in dem wenig zusammengebackenen Erhitzungsprodukt nachzuweisen war. Es hatten sich bis 600° 0,0349 Mol MgO mit 0,0344 Mol Sb_2O_3 verbunden.

---

[1]) *Z. Elektrochem.* **18** (1912), 660.

3. $Sb_2O_3 + PbO$.

Die Reaktion zwischen Sb_2O_3 und PbO ist zuerst von Hans Leroux[1]) untersucht worden. Leroux fand, daß beim Erhitzen unter Luftabschluß bei 350—400° eine heftige Reaktion unter Bildung einer grünen Schmelze einsetzt. Dieser Befund konnte nicht bestätigt werden. Beim Erhitzen von 1 Mol PbO mit 1 Mol Sb_2O_3 verläuft von 400° an die erste Erhitzungskurve sehr wenig steiler als die zweite. Bei ungefähr 520° beginnt das Gemisch zu



schmelzen und erst bei 560° ist alles geschmolzen. Das bis 500° erhitzte Gemenge war nur stark zusammengebacken und hellgrau gefärbt. Bei mikroskopischer Betrachtung waren wenig gelbe und viele weiße Körner zu erkennen. In dem bis 500° erhitzten Reaktionsprodukt, das zuerst mit alkoholischer Essigsäure, dann mit verdünnter Weinsteinlösung extrahiert war, waren 46,3 % der ursprünglichen Menge PbO und 15,6 % der Sb_2O_3 nachzuweisen. Die umgesetzten Mengen verhalten sich in Molen wie 1,00 : 2,97. Es hatte sich demnach Bleiorthoantimonit, $Pb_3(SbO_3)_2$, gebildet.

[1]) *Metall u. Erz.* **21** (1924), 421—32; C. II. (1924), 2610.

4. $Sb_2O_3 + NiO$.

Beim Erhitzen von 1 Mol Sb_2O_3 mit 1 Mol NiO setzt bei 610° eine sehr geringe Beschleunigung auf der ersten Erhitzungskurve ein und bei 635° schmilzt der Überschuß an Sb_2O_3. Die Reaktion muß aber schon früher einsetzen, denn in einem auf 600° erhitzten Gemenge konnten bereits 20 % $Ni(SbO_2)_2$ nachgewiesen werden. Das Gemisch war bis 600° schon sehr fest zusammengebacken und die vor dem Erhitzen graue Farbe war in grün umgeschlagen.

Der bis 600° in Reaktion getretene Teil des Gemenges wurde aus dem Sauerstoffverlust bei der Reduktion mit Wasserstoff bei 450° und dem nach der Reduktion noch vorhandenen Sb_2O_3 bestimmt. Es waren 20,0 % des im Gemenge enthaltenen Sb_2O_3 an 19,9 % des NiO getreten. Die umgesetzten Mengen verhalten sich in Molen wie 1,00 : 1,04. Es hatte sich Nickelmetaantimonit gebildet.

5. $Sb_2O_3 + ZnO$.

Zwischen 1 Mol ZnO und 1 Mol Sb_2O_3 setzt bei 485° eine schwache exotherme Reaktion ein, die auf der ersten Erhitzungskurve deutlich zu erkennen ist. (Fig. 19–25.) Es war auch bis 600° das Erhitzungsprodukt ziemlich zusammengebacken. Mit verdünnter Weinsteinlösung konnten 14.0 % der ursprünglichen Menge Sb_2O_3, mit ammoniakalischer Essigsäure 15,7 % des ZnO aus dem auf 600° erhitzten Gemenge extrahiert werden. Die in Reaktion getretenen Mengen Sb_2O_3 und ZnO stehen im Molenverhältnis von 1,000 : 0,982. Es hat sich also auch hier vorwiegend Metaantimonit, $Zn(SbO_2)_2$ gebildet.

6. $Sb_2O_3 + CuO$.

Beim Erhitzen von 1 Mol CuO mit 1 Mol Sb_2O_3 setzt bei 415° eine stark exotherme Reaktion ein. Das vor dem Erhitzen graue Gemenge war nach dem Erhitzen sehr stark zusammengebacken und grauviolett geworden. In dem bis auf 600° erhitzten Gemenge war weder freies noch gebundenes CuO nachzuweisen. Nach der thermochemischen Gleichung

$$4\,CuO + Sb_2O_3 = 2\,Cu_2O + Sb_2O_5$$
$$4 \cdot 39{,}7\ \text{cal.} + 163{,}0\ \text{cal.} > 2 \cdot 40{,}8\ \text{cal.} + 229{,}6\ \text{cal.}$$
$$321{,}8\ \text{cal.} > 311{,}2\ \text{cal.}$$

dürfte CuO durch Sb_2O_3 nicht reduziert werden. Wenn aber zu den 311,2 cal. auf der rechten Seite noch die Bildungswärme des Antimonits oder Antimonats dazukommt, ist die Reduktionsreaktion möglich.

Nach der Extraktion mit verdünnter Weinsteinlösung waren im Erhitzungsprodukt sowohl Sb_2O_3 als auch Sb_2O_5 an Cu_2O gebunden nachzuweisen.

7. $Sb_2O_3 + CeO_2$.

Erhitzt man 1 Mol CeO_2 mit 1 Mol Sb_2O_3, so verläuft von ungefähr 300° an die erste Erhitzungskurve steiler als die zweite. Fig. 19—25.) Hier oxydiert der aus dem CeO_2 entwickelte Sauerstoff das Sb_2O_3. Das Gemenge war nach dem Erhitzen auf 600° grünlichgrau geworden und sehr wenig zusammengebacken.

Im Erhitzungsprodukt war neben Sb_2O_3 auch Sb_2O_5 vorhanden.

6. Reaktionen des Arsenigsäureanhydrides mit Basenanhydriden.

As_2O_3.

Die arsenige Säure ist hinsichtlich der Änderung ihrer Aggregatzustände einer der interessantesten Stoffe. Ihre oktaedrische Form schmilzt bei 313° beim Erhitzen zu einem viskosen Teig, der unter seinem eigenen Gewicht nur langsam seine Form verändert, und auch beim Siedepunkt — 465° — ist ihre Viskosität noch so groß, daß sich Fäden aus der viskosen Masse nicht schnell zu Tröpfchen zusammenziehen. Das Sieden einer solchen Masse vollzieht sich natürlich in anderer Weise als bei leicht beweglichen Flüssigkeiten. Wenn die Temperatur des Siedens erreicht wird, so vergrößert sich das Volum der teigartigen Masse auf etwa das Doppelte durch Blasenbildung in ihrem Innern. Die Verdampfung selbst vollzieht sich ausschließlich an der Oberfläche. Wenn diese relativ klein ist, wie bei der geschmolzenen As_2O_3, so tritt auf der Erhitzungskurve nur ein Intervall verzögerten Temperaturanstieges *c d*, nicht ein Haltepunkt auf. (Fig. 26, Intervall *c d*.) Bei *c* beginnt das Sieden, kenntlich durch einen Knick in der Erhitzungskurve; bei *f* ist alle arsenige Säure um das Thermoelement fortsublimiert. Die Temperatur des Ofens würde sich in diesem Intervall auf der gestrichelten Kurve ändern.

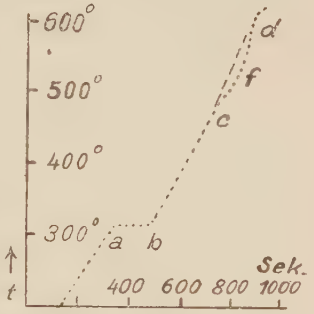


Fig. 26.

Während sich beim Siedepunkt der geschmolzenen arsenigen Säure kein Haltepunkt ausbilden kann, bildet sich ein solcher beim

Überschreiten der Sublimationskurve aus. Der Grund hierfür ist, daß bei der Sublimation die Kristalle eine Masse von unvergleichlich größerer Oberfläche bilden als die der teigartige Masse der geschmolzenen As_2O_3.

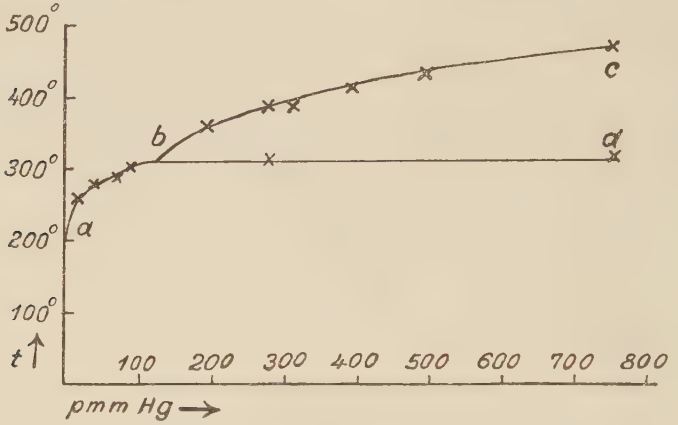


Fig. 27.

Auch beim Schmelzen der As_2O_3 tritt, bei nicht zu schnellem Erhitzen derselben, ein guter wohl ausgeprägter Haltepunkt auf.

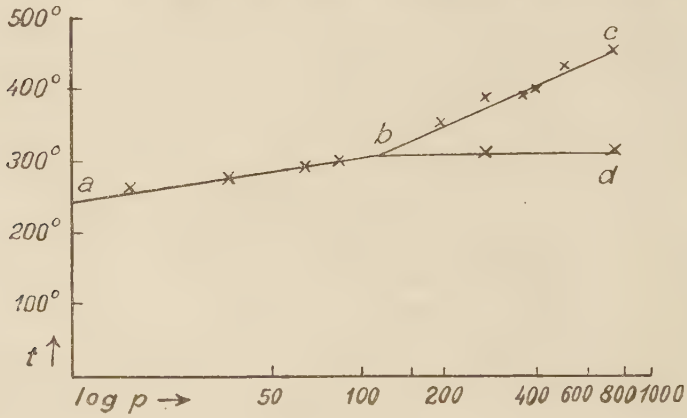


Fig. 28.

Stellt man die Temperaturen dieser Haltepunkte in Abhängigkeit vom Druck in mm Hg dar, so erhält man drei Linien. Die Sublimationskurve *ab*, die Dampfdruckkurve *bc* und die Schmelzkurve *bd* (Fig. 27).

In Fig. 28 sind dieselben Werte für jene Temperaturen in Abhängigkeit vom log des Druckes dargestellt. Die drei Gleichgewichtskurven sind hier gerade Linien.

1. Die Sublimationskurve. In der folgenden Tabelle sind die von STELZNER[1]) und NIEDERSCHULTE[2]) angegebenen Punkte der Sublimationskurve und die neu bestimmten Werte zusammengestellt.

p mm Hg	0,01 [2])	0,027 [2])	6,3 [1])	12,2 [1])	16	18,2 [1])	24,4 [1])
t^0	153,5	165	240,8	253,1	260	261,8	268,6
p mm Hg	35	38	42,1 [1])	65,4 [1])	66	85	110,6 [1])
t^0	275	278	280,1	290,9	287	300	306,8

Die früher bestimmten und die neuen Werte liegen auf derselben logarithmischen Geraden.

Der Dampf der arsenigen Säure kondensiert sich auf den Wänden, deren Temperatur über 310° liegt, als Glas, unterhalb dieser Temperatur als oktaedrische Kristalle. Die Temperatur des Tripelpunktes ist also hier auch maßgebend für die Form, in der die Kondensation stattfindet, was bekanntlich nicht zuzutreffen braucht.

2. Die Dampfdruckkurve. Die Koordinaten der Dampfdruckkurve wurden bestimmt durch Beobachtung der Temperatur des Schaumigwerdens des geschmolzenen As_2O_3 bei verschiedenen Drucken. Diese Temperaturen fallen zusammen mit den Knicken c (Fig. 26) auf den Erhitzungskurven des As_2O_3.

p mm Hg	196	276	311	398	496	752
t^0	352	387	384	410	430	465

Der Winkel, den die Dampfdruckkurve mit der Sublimationskurve macht, ist in diesem Fall ungewöhnlich groß, weil das spezifische Volum des Dampfes in diesem Fall ungewöhnlich klein ist, denn der Tripelpunkt der arsenigen Säure liegt bei einem ungewöhnlich hohen Dampfdruck, 120 mm und 310°.

3. Der Einfluß von Beimengungen auf die Dampfdruckkurve. Verreibt man die oktaedrische arsenige Säure mit ZnO, MgO oder CaO und erhitzt diese Gemenge, so findet sich beim Siedepunkt der geschmolzenen As_2O_3 ein ausgeprägter Haltepunkt, dem auf der Erhitzungskurve des reinen As_2O_3 nur ein Knick entspricht. Durch den Zusatz der genannten Oxyde werden die Massen körnig; die dadurch entstehende große Oberfläche begünstigt die Verdampfung außerordentlich, was zur Ausbildung von Haltepunkten führt.

---

[1]) Dissert. Erlangen 1901.

[2]) Dissert. Erlangen 1901.

Bei Zusatz von ZnO, MgO und CaO bilden sich, wie später gezeigt werden wird, Arsenite. In der geschmolzenen As_2O_3 sind aber weder die Oxyde noch die gebildeten Arsenite merklich löslich, denn die Siedepunkte des an ihnen gesättigten As_2O_3 fallen innerhalb der Versuchsfehler, 1 bis 2°, mit der Dampfdruckkurve des As_2O_3 zusammen.

Anders verhält sich feinkörniger Quarz (Korngröße 1 μ) zum As_2O_3. Verreibt man As_2O_3 mit Quarzpulver und erhitzt dieses Gemenge, so findet man auch ausgesprochene Haltepunkte, die aber 20° höher liegen als die Siedepunkte der reinen As_2O_3.[1]) Quarz ist also merklich löslich in As_2O_3. Bekanntlich löst sich der Quarz in bedeutend größerer Menge in P_2O_5.

4. Die Schmelzkurve. Erhitzt man As_2O_3 unter einem Druck, der größer ist als 120 mm Hg, so schmilzt derselbe und auf der Erhitzungskurve findet sich bei hinreichend langsamer Erhitzungsgeschwindigkeit ein gut ausgeprägter Haltepunkt. Da die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des As_2O_3 etwa 0,01 mm in der Minute beträgt[2]), so kann auch die maximale Schmelzgeschwindigkeit nicht sehr erheblich sein und daher geht bei schnellem Erhitzen der Haltepunkt leicht in ein Schmelzintervall über.

Beim Druck von 228 mm Hg wurde der Schmelzpunkt bei 314° und unter 755 mm Druck bei 313° gefunden. Die Fehler in der Bestimmung des Haltepunktes können 1 bis höchstens 3° betragen. Infolgedessen geben diese Bestimmungen über die Richtung der Schmelzkurve nichts an.

1. $As_2O_3 + CaO$.

Auf der Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von CaO und As_2O_3 tritt zuerst beim Schmelzpunkt der arsenigen Säure ein Haltepunkt auf, dessen Zeitdauer kleiner als beim reinen As_2O_3 ist; ein Zeichen, daß sich eine Verbindung gebildet hat. Unterbricht man die Erhitzung bei 300° und analysiert das Erhitzungsprodukt, so findet man, daß ungefähr 50 % des CaO in $Ca_3(AsO_3)_2$ übergegangen sind.

Erhitzt man ein solches Gemenge weiter, so tritt bei 465° eine Verzögerung ein, wobei das überschüssige As_2O_3 absiedet, und bei 468° springt dann die Temperatur in 20 Sekunden auf 900°.

---

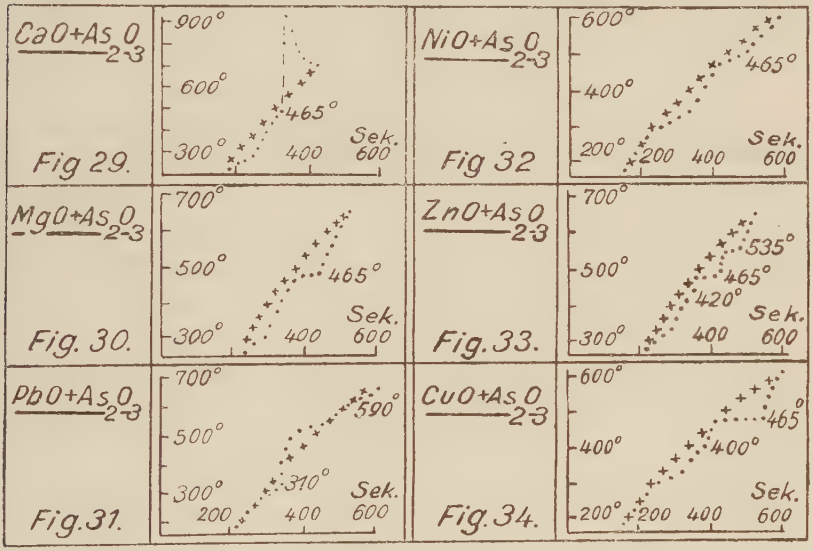
[1]) Der benutzte Quarz hinterließ beim Eindampfen mit Flußsäure keinen Rückstand.

[2]) Tammann, Kristallisieren u. Schmelzen. 1903. Seite 62.

Bei dieser stark exothermen Reaktion bemerkt man eine Ausscheidung von As an den Wänden des Glasrohres. Es zerfällt hier das beim Schmelzpunkt gebildete Calciumarsenit nach folgendem Schema:

$$x_1 Ca_3(AsO_3)_2 \longrightarrow x_2 Ca_3(AsO_4)_2 + x_3 As + x_4 As_2O_3 + x_5 CaO.$$

Daß Calciumarsenit beim Erhitzen über 500° zerfällt, ist schon von Stavenhagen angegeben. Diese Reaktion geht aber nicht zu Ende, denn in dem zweimal auf 700° erhitzten Reaktionsprodukt ergab sich ein Rückstand von in einer Lösung von saurem Ammonacetat schwer löslichen Calciumarthoarsenit, das etwa 12 % der ursprünglichen Kalkmenge betrug. Das Arsenat ist in der Essigsäure löslich, deshalb konnte in der Lösung Arsensäure nachgewiesen werden.



2. $As_2O_3 + MgO$.

Auf der Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von As_2O_3 und MgO tritt beim Schmelzpunkt ein deutlicher Haltepunkt ein, dessen Zeitdauer bedeutend kleiner ist, als der angewandten Menge As_2O_3 entspricht (Fig. 29–34). Unterbricht man hier die Erhitzung, so ergibt die Extraktion mit ammonacetathaltiger Essigsäure einen Rückstand, dessen Zusammensetzung nach der Analyse $Mg(AsO_2)_2$ ist. Dieses Metaarsenit spaltet beim weiteren Erhitzen As_2O_3 ab, so daß oberhalb des Siedepunktes ein basisches Arsenit vorliegt. Aus dem auf 640° erhitzte Reaktionsprodukt waren bei Extraktion mit ammonacetathaltiger Essigsäure 9,2 % der ursprünglich vorhandenen MgO-

Menge in Reaktion getreten, und die Zusammensetzung des Extraktionsrückstandes entspricht der Formel $3MgO \cdot Mg_3(AsO_3)_2$.

3. $As_2O_3 + PbO$.

Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol PbO und 1 Mol As_2O_3, so ist der Haltepunkt, der dem Schmelzpunkt der As_2O_3 entspricht, in ein Intervall verzögerten Temperaturanstieges verwandelt. An dieses schließt sich dann ein beschleunigter Temperaturanstieg. Dementsprechend ist auch der Haltepunkt, der dem Siedepunkt entspricht, nicht nachzuweisen. Das PbO gibt mit dem As_2O_3 ein gelbes Glas, das beim Erhitzen bis 620° As_2O_3 verliert. Bei 590° tritt noch eine Verzögerung des Temperaturanstieges ein, deren Ursache nicht nachgegangen wurde.

4. $As_2O_3 + NiO$.

Erhitzt man ein molares Gemenge von As_2O_3 mit NiO, so bemerkt man, daß der Haltepunkt bei Schmelzpunkt des As_2O_3 sich in ein Intervall verwandelt hat (Fig. 29—34). Hierbei bildet sich nach der Analyse wahrscheinlich $Ni_3(AsO_3)_2$, wodurch die ursprünglich hellgraue Farbe nach dem Erhitzen auf 600° grünlich geworden ist.

5. $As_2O_3 + ZnO$.

Beim Erhitzen von 1 Mol As_2O_3 mit 1 Mol ZnO setzt bei 250° (Fig. 29—34) die Reaktion unter Bildung von Metaarsenit, $Zn(AsO_2)_2$, ein, doch bilden sich nur 5 % desselben. Bei 260° beginnt dann das Schmelzen des überschüssigen As_2O_3, wobei der Umsatz auf etwa 60 % wächst. Bei weiterem Erhitzen wird vom festen Metaarsenit noch ZnO aufgenommen. Bei 420° setzt auf der Erhitzungskurve eine neue Beschleunigung, verursacht durch die Bildung von Orthoarsenit, ein. Bis 465°, dem Siedepunkt des As_2O_3, bleibt die Zusammensetzung des Arsenits dieselbe. Dann wird allmählich von Orthoarsenit As_2O_3 abgespalten. Bei 535° tritt auf der Erhitzungskurve ein dritter Haltepunkt auf. Hier wird unter Abspaltung von As_2O_3 die Zusammensetzung $6ZnO \cdot 1As_2O_3$ erreicht. Dieser Haltepunkt tritt auch beim Erhitzen von $Zn_3(AsO_3)_2$ auf.

Aus dem auf 650° erhitzten wenig zusammengebackenen Reaktionsprodukt konnten mit Ammonacetatlösung 27,3 % des ursprünglich vorhandenen ZnO extrahiert werden. Im Rückstand wurden auf 0,72 Mol ZnO, 0,121 Mol As_2O_3 gefunden.

Der dritte Haltepunkt bei 535°, der die Entstehung des basi-

schen Arsenits andeutet, tritt beim Erhitzen von MgO mit As_2O_3 nicht auf, trotzdem auch dort das $3MgO \cdot Mg_3(AsO_3)_2$ entsteht. Da aber nur geringe Mengen desselben entstehen, so kann die gebundene Wärmemenge bei der Abspaltung von As_2O_3 nur eine geringe sein und daher entzieht sich der betreffende Haltepunkt der Beobachtung.

6. $As_2O_3 + CuO$.

Ein Gemenge von 1 Mol CuO und 1 Mol As_2O_3 reagiert ebenso wie $CuO + Sb_2O_3$. Auch hier setzt bei 400° (Fig. 29—34) eine exotherme Reaktion ein, die hier aber bei 468° durch den Haltepunkt verdeckt wird, der durch das Sieden des überschüssigen As_2O_3 verursacht wird. Unterbricht man das Erhitzen bei 390°, so ist die Farbe des Gemenges noch grau, unterbricht man bei 410°, so ist die graue Farbe in rotviolett übergegangen. Es hat sich also Cu_2O gebildet.

Nach der thermochemischen Gleichung:

$$4CuO + As_2O_3 = 2Cu_2O + As_2O_5$$

$$4 \cdot 39{,}7 \text{ cal} + 154{,}7 \text{ cal} \qquad 2 \cdot 40{,}8 \text{ cal} + 219{,}4 \text{ cal}$$

$$313{,}5 \text{ cal} \qquad 301{,}0 \text{ cal}$$

dürfte die Oxydation von As_2O_3 durch CuO in festem Zustand nicht vor sich gehen, da aber die Bildungswärme des Cuproarsenits hinzukommt, so kann diese jene Differenz überkompensieren.

Das auf 600° erhitzte Reaktionsprodukt enthielt nicht mehr CuO, wohl aber Cu_2O, As_2O_3 und As_2O_5. Es liegt wohl hier ein Gemenge von Cuproarseniten und -arseniaten vor.

7. $As_2O_3 + CeO_2$.

Erhitzt man ein Gemenge von 4 Mol CeO_2 mit 1 Mol As_2O_3, so oxydiert das CeO_2 das As_2O_3 und geht dabei selbst in Ce_2O_3 über, das sich mit As_2O_3 und As_2O_5 verbindet. Die Verzögerung beim Schmelzpunkt des As_2O_3 entspricht der vorhandenen Menge As_2O_3. Unerwarteterweise treten Anzeichen der Wärmeentwicklung auf der Erhitzungskurve nicht auf. Das auf 600° erhitzte Gemenge gibt an heißes Wasser nur As_2O_3 ab. Der Rückstand enthält CeO_2, Ce_2O_3, As_2O_3 und As_2O_5.

Die Einwirkung der Basenanhydride auf Säureanhydride.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Temperaturen des Beginns der Reaktion zwischen Säureanhydriden und basischen Oxyden. Die Temperaturen, bis zu denen die einzelnen Mischungen

	V_2O_5			SnO_2			TiO_2			ZrO_2			Sb_2O_5			MoO_3			WO_3		
	600°			900°			800°			1400°			600°			700°			800°		
Erhitzt bis t°	RT	Ba	S	RT	Ba	S	RT	Ba	S	RT	Ba	S	RT	Ba	S	RT	Ba	S	RT	Ba	S
CaO	375°	100 | $Ca_2(VO_4)_2$	33	770°	10,9	42	675°	27 | $CaTiO_3$	27	850°	3,0 | $CaZrO_3$	3,0	490°	8	14	425°	32 | $CaMoO_4$	90	580°	94 | $CaWO_4$	92
BaO	300° Schm.	100	33				300° Schm.	50 | $BaTiO_3$	50	300° Schm.	47 | $BaZrO_3$	47				250° Schm.	34 | $BaMoO_4$	34	300° Schm.	95 | $BaWO_4$	96
MgO				750°	3,2	57	725°	7 | $MgTiO_3$	7				500°	35 | $Mg(SbO_3)_2$	34,5	425°	20 | $MgMoO_4$	20	300°	19 | $MgWO_4$	19
PbO	325°	75 | $Pb_2(VO_4)_2$	26	580°	$t = 650°$ 68 | $PbSiO_3$	77	470°	$t = 650°$ 60 | $PbTiO_3$	60	700°	$t = 750°$ 2,4 | $PbZrO_3$	2,3	400°	$t = 500°$ 46,3 | $Pb_2(SbO_3)_2$	15,6	460°	96 | $PbMoO_4$	94	480°	93 | $PbWO_4$	95
ZnO	550°			775°	28	73	700°	25 | $ZnTiO_3$	25	980°	3,6 | $ZnZrO_3$	3,6	485°	34 | $Zn(SbO_3)_2$	36						
NiO	515°	90 | $Ni_2(VO_4)_2$	30										600°	20 | $Ni(SbO_3)_2$	20						
FeO							700°	15 | $FeTiO_3$	15							320°	24 | $FeMoO_4$	24	200°	58 | $FeWO_4$	58
Fe_2O_3							—	—	—							—	—	—	—	—	—
CuO	450°	50 | $Cu_2(VO_4)_2$	16,5										420°	Reduktion	Oxydation	515°	98 | $CuMoO_4$	98	666°	100 | $CuWO_4$	100
Al_2O_3																—	—	—	—	—	—
CeO_2	350°	59 | $CeVO_4$	59	290°	66,7 | $Ce_2(SiO_3)_3$	98,5	700°	4	4	—	—	—	300°	Reduktion	Oxydation	299°			240°	86 | $Ce_2(WO_4)_3$	100
BeO																400°	31 | $BeMoO_4$	31		5 | $BeWO_4$	

erhitzt wurden, sind am Kopf jeder Spalte angegeben. In den Spalten „Ba“ und „S“ sind die umgesetzten Molprozent an basischem Oxyd und Säureanhydrid entsprechend dem Befund der Analyse angegeben, und schließlich ist die Formel der Verbindung angegeben, die sich vorwiegend gebildet hat.

Am stärksten wirken auf Säureanhydride CaO und PbO ein. ZnO wirkt in den meisten Fällen nur wenig schwächer ein. BaO wirkt zwar sehr stark ein, doch kann man es mit den übrigen Oxyden nicht vergleichen, da das angewandte BaO 1—2 % Wasser enthielt und daher das geschmolzene Hydrat auf die betreffenden Säureanhydride einwirkte. Es folgen dann MgO, CuO, NiO, CeO_2, FeO und BeO. Sie wirken ungefähr halb so stark wie die vorher angeführten Oxyde; die Bildungswärmen der betreffenden Verbindungen sind auch kleiner als die der Kalk- und Bleiverbindnngen. Keine Verbindungen bilden Fe_2O_3 und Al_2O_3.

Es machen sich aber auch zuweilen individuelle Eigentümlichkeiten der beiden reagierenden Komponenten geltend. So wirkt beispielsweise WO_3 bei tieferer Temperatur und bedeutend stärker auf FeO als MoO_3 und PbO wirkt auf TiO_2 und SiO_2 ebenfalls stärker und bei tieferer Temperatur als CaO.

Lebenslauf.

Ich, Harry Kalsing, wurde am 27. Dezember 1898 in Riga geboren. Meine Vorbildung erhielt ich zuerst in der Albertschule in meiner Vaterstadt. Nach Ausbruch des Krieges wurde diese Schule von der russischen Regierung geschlossen, und ich mußte in das Privatgymnasium von N. v. Tideboehl übertreten. Nach der Okkupation Rigas durch das deutsche Heer wurde letztere Anstalt in ein Städtisches Reform-Realgymnasium umgewandelt. Diese Anstalt verließ ich im Februar 1918 mit der Notreifeprüfung, um dann in den Heeresdienst einzutreten. Mit dem Feldartillerieregiment 264 nahm ich an den Kämpfen im Westen teil.

Im Herbst 1919 ließ ich mich in Göttingen immatrikulieren, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Am 24. Febr. 1923 legte ich die chemische Verbandsvorprüfung, am 12. März 1924 die Hauptprüfung ab.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Borsche, Coehn, Debye, Frank, Jander, Kötz, Landau, Mügge, Neder, Pohl, Remy, Tammann, v. Traubenberg, Vogel, Wedekind, Windaus, Zsigmondy.

Allen diesen Herren, besonders aber meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann, dem ich die Anregung zu vorliegender Arbeit verdanke und der mir stets mit freundlichem Rat und Beistand zur Seite stand, meinen herzlichen Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme Pflicht.